TI Heat-resistant thermosetting resin compns.

PA Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
					
ΡI	JP 57192418	A2	19821126	JP 1981-75761	19810521
PRAT	JP 1981-75761		19810521		

AB Heat-resistant thermosetting resin compns. contain bismaleimides and poly(maleimidophenylenemethylene) (I). Thus, a mixt. of 20 parts 1,10-bis(maleimido)-4,7-dioxadecane [85075-01-0] and 80 parts I (prepd. from maleic anhydride and aniline-HCHO copolymer) was dissolved in 100 parts 1,4-dioxane, poured in an Al container, dried, heated 1, 1.5, 3, and 2 h at 80, 150, 200, and 250.degree., resp., to give a tough polymer.

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-

pyrrol-1-yl)methylethyl]-.omega.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-

yl)methylethoxy] - (9CI) (CA INDEX NAME)

$$\begin{array}{c}
0\\
N \longrightarrow CH_2 \longrightarrow C$$

2 (D1_Me)

(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-192418

⑤Int. Cl.³C 08 F 222/40

識別記号

庁内整理番号 7308-4 J ④公開 昭和57年(1982)11月26日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

\$0硬化性樹脂組成物

②特 願 昭56--75761

②出 願 昭56(1981)5月21日

仰発 明 者 大場正幸

横浜市戸塚区飯島町2882

⑩発 明 者 坪井彦忠

横浜市戸塚区矢部町1541

仰発 明 者 古賀信史

横浜市戸塚区上郷町1773-62

⑪出 願 人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2

番5号

明細書

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) a. 一般式(1)

〔式中、R₁ は同一かまたは異なりそれぞれ、水素原子、炭素原子数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、ハロゲン原子、R₂0 - 基、R₂CNH - 基、R₂CNH - 基、R₂CNH - 基、

水酸菇、シアノ基もしくはニトロ基であり(と こで R2 は炭素原子数 1~2 0 の炭化水案基もし くはこれがハロゲンにより置換された基を示す。)、 Qは 2 価の脂肪族エーテル基であり、 とは 1 以 上の整数を示す。〕で表わされる少なくとも一 種の脂肪族マレイミドおよび

b. 一般式(II)

〔式中、R1は同一かまたは異なりそれぞれ水紫原子、炭素原子数!~20の炭化水素基、ハロゲン原子、R20一基、 0 0 R2C 一基、R2CNH 一基、

水酸基、シアノ基もしくはニトロ基であり(ここで R2 は炭素原子数 1~2 0 の炭化水素基もしくはこれがハロゲンにより 置換された基を示す。)、 n は 0.01 から 1 5 までの範囲の数を表わす。)で表わされる多価マレイミド化合物から成ることを特徴とする硬化性樹脂組成物。 (2) a.脂肪族マレイミド、b. 多価マレイミド化合物および c.硬化触媒を含有してなる特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。

特開昭57-192418(2)

3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化性、作業性の面で従来のポリマレイミド系樹脂などより優れ、無溶剤タイプで使用可能な耐熱性を有する硬化性樹脂組成物に 関する。

毒性が強く安全衛生上好ましくなく、 かつ 高価

本発明者らはこれらビスマレイミド樹脂の欠点を改良すべく研究を重ねた結果、エーテル結合を有する脂肪族マレイミドおよび多価芳香族マレイミド化合物から成る組成物は低融点かつ長いポットライフを有することを見出し本発明を達成した。

すなわち本発明は a. 一般式 (1)

(式中、R1 は同一かまたは異なりそれぞれ、水素原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、ハログン原子、R20一基、 0 0
 R3C - 基、R3CNH - 4t

水酸基、シアノ基もしくはニトロ基であり(ここで R2 は炭素原子数 1~2 0 の炭化水素基もしくはこれがハロゲンにより置換された基を示す。)、Q は 2 価の脂肪族エーテル基であり、 とは 1 以上の整数を示す。)で表わされる少なくとも一種の脂肪族マレイミドと b. 一般式 (II)

〔式中、R₁ は同一かまたは異なりそれぞれ水原子、炭素原子数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、ハロゲン原子、 R₂O − 基、 R₂CNH − 基、

水酸基、シアノ基もしくはニトロ基であり、(とこで R₂ は炭素原子数 1~2 0 の炭化水素基も しくはこれがハロゲンにより置換された基を示 す。)、 n は 0.01 から 1 5 までの範囲の数を わす。〕で表わされる多価マレイミド化合物か ら成る硬化性樹脂組成物および前記の脂肪族マ レイミドと多価マレイミド化合物に硬化触媒を 含有して成る硬化性樹脂組成物である。

本発明の組成物で使用する脂肪族マレイミドとまび多価マレイミド化合物は通常のピスス剤・マースを開性が著しく優れており、更に脂肪族マレイミドは分子中にベンセン環を有している。その結果、通常のピスマレイミド樹脂に見られた安全衛生および作業環境上間

本発明において使用される脂肪族マレイミド は一般式 (I)

$$\begin{pmatrix}
R_1 & R_2 & R_3 & R_4 & R_5 & R$$

(式中、R1、 Q およびしは前記と同じ意味をも

イミド、N, N'-4, 7 - ジオキサデカン-1,10 - ビスマレイミド、N, N'-3, 6, 9 - トリオキサウンデカン-1,11 - ビスマレイミド、N, N'-4, 9 - ジオキサドデカン-1,12 - ビスマレイミド、N, N'-4, 7,10 - トリオキサトリデカン-1,13 - ビスマレイミド、N, N'-7 - メチルー4,10 - ジオキサトリデカン-1,13 - ビスマレイミド、N, N'-3, 6, 9, 12 - テトラオキサテトラデカン-1,14 - ビスマレイミド、N, N'-3, 6, 9, 12, 15 - ベンタオキサへブタデカン-1,17 - ビスマレイミド、ビス(3 - N - マレイミドプロビル)ポリテトラヒドロフラン、さらには

つ)で表わされる化合物であり、脂肪族エーデル基 Q は 例えば

$$R_{3} - 0 - R'_{3} - \cdot \cdot - R_{3} + 0 - R'_{3} +_{a} \cdot \cdot - R_{3} + 0 - R'_{3} +_{b} \cdot - R_{5} + 0 - R'_{3} +_{c} \cdot - R_{5} + 0 - R'_{3} +_{c} \cdot - R_{5} +_{c}$$

(式中、R₅、 R₅、 R₅、 R₅、 R₅ および R₄ は同一であっても異なってもよく炭素原子数 1 ~ 1 0 の 頂鎖または枝分れした 1 ~ 5 価の脂肪族炭化水 素基またはそれがアルコキシ基、ヒドロキシ基 もしくはハロゲンで置換されたものであり、 a、 b、 c、 x、 y および z は 1 以上の数を示す。) で表わされる構造をもつ基である。

脂肪族マレイミドの極めて代表的な具体例としては、N-2,2-ヒドロキシエトキシエチルマレイミド、N-1-メトキシメチルブロビルマレイミド、N-1-エトキシメチルプロビルマレイミド、N-1-メトキシメチルプチルマレ

$$\begin{bmatrix} C & CH_3 & C$$

(式中a+c = 3.5 、b = 13.5 、 20.5 もしくは 45.5)

(式中、×+y+z= 5.3) なとを挙げることができる。さらに以上の脂肪 族マレイミドのマレイミド基中の不飽和炭素原子に結合した水素原子が適宜塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、などで置換された化合物も用いられる。また一般式(1)の脂肪族マレイミドは単独で使用するほか、2種以上混合して使用することが可能である。

本発明において使用される多価マレイミド化合物は一般式 (I)

(式中、R1 およびn は前記と同じ意味をもつ) で表わされる化合物であり、マレイミド残基は アニリンとホルムアルデヒドとの反応によって 得られる樹脂の骨格である次式

塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、フェニル基などで個換された化合物も用いられる。また n は 0.01 ~ 1 5 であるが低融点、耐熱性等の実用上の観点から 0.05 ~ 9.0、また特に 0.1 ~ 5.0 が動ましい。

本発明の組成物において両成分の使用量は特に制約はないが式(I)の脂肪族マレイミドは対して2~99重量がの範囲、分の生態がよって対して2~99重量が適当である。脂肪では5~95重量がの範囲が正の範囲を上れる使化して得られる硬化物の硬化性が悪くる。

本発明の組成物において硬化触媒は必要に応じて1種以上使用することができる。この場合その使用量に制約はないが、本発明の組成物によって発揮される優れた効果に支障を来たす程の量を用いるべきでなく、組成物の性能を向上させる範囲に限定されるべきで、好ましくは組

(式中nは前配と同じ意味をもつ)で表わされる構造を意味するが、さらに

で表わされる分岐構造を含むことができる。

アニリンーホルムアルデヒド樹脂の一部はポリインシアナート原料として工業的規模で製造されており、例えば MDA ー 150 (三井東圧化学 (株) 製) は淡黄色の粘稠な液体で、アミノ基を 無水マレイン酸との反応に使用 の形できる。 k 生 の を 現 る と と が できる。 n = 1 の 例として ルンシル と さ く 4 ー ピス(4 ー N'ーマレイミド な で り と か で き る で し た が で さ と が で さ と が で さ と が で さ と が で と か の マレイミド 化 を 学げ 化 は ト フェニルマレイミド を 学げ 化 合 物 の マレイミド を 学 が 合 した 水業原子に 結合した 水業原子に 結合した 水準原子に

成物全重量の5 重量 4 以下の量である。組成物 の用途形態に従って作業性の改善、硬化速度の 調整等の目的で使用される硬化触媒としては三 フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三フッ化 ホウ素ピベリシン錯体などの三ファ化ホウ素ア ミン錯体、トリエチルアミン、NN-シメチル ペンジルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、 N, N - ジメチルアニリンなどの第 3 級アミン、 テトラメチルアンモニウムプロマイドなどの第一 4 級アンモニウム塩、トリフェニルポレート、 トリクレジルポレートなどのポレート化合物、 N - メチルイミダゾール、 N - フェニルイミダ ソールなどのイミダゾール化合物、酢酸亜鉛、 酢酸ナトリウム、チタンアセチルアセトネート、 ナトリウムメチラート、塩化ブルミニウム、塩 化亜鉛、塩化スズ、ナフテン酸マンガン、など の金属化合物、無水フタル酸、無水テトラヒド ロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、 無水ナジック酸、無水ベンゾフェノンテトラカ ルポン酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリ

ット酸、無水マレイン酸などの酸無水物、シクミルパーオキサイド、 L ープチルパーペンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイドなどの過酸化物、アゾビスイソプチロニトリルなどのアゾ化合物を挙げることができる。

 ール、クレソールなどのアルコール類、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、2ーエトキシエチルアセテートなどのエステル類等を挙げることができる。またNNーシメチルホルムアミド、Nーメチルー2ーピコリドンなど使用しても勿論溶液状の組成物が得られるが、これらの溶剤は前述したよりな欠点があるので、特別の目的のため以外の使用はひかえる方が望ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物には必要に応じて本発明の効果の発揮を阻害しない範囲で粉末、粒あるいは繊維状の補強剤、充填剤、増粘剤、離型剤、ビニルトリエトキンシランなどのカップリング剤、難燃剤、耐炎剤、顔料および着色剤等やその他の助剤を添加することができる。

本発明の硬化性樹脂組成物は含没用、ブリブレグ用、被獲用および積層用ワニス、成形用粉末、塗料、接着剤、シーラント、ゴム用薬剤など広範囲の用途を有するものであり、硬化物とする硬化条件は組成、硬化物の形態によって変

本発明を実施する際の具体的態様については 特に制約はないが態様の例として含度用ワニス、 プリプレグ、積層板の調製例を以下に示す。

脂肪族マレイミドと多価マレイミド化合物か ら成る均一液体あるいは有機溶剤を含む均一溶

液を調製する。溶剤を用いる場合、溶液中にお ける本発明の組成物の濃度は10~80重量多の 範囲に入るようにするのが望ましい。この均一 液体あるいは均一溶液に必要に応じて硬化触媒、 シランカップリング剤、難燃剤などを加え、均 一に配合してワニスとする。該ワニスをガラス 布に含浸処理を行ってから、一定時間風乾させ た後 5 0 ~ 200 Cのオープン中で予備硬化させ てプリプレグを得る。ブリブレグのまま各種絶 緑材料として用いられる場合も多く、ブリプレ グマイカーテープなどがその例である。本発明 の組成物により調製されたワニスより得られた ブリブレグは成分の分離や発泡が起こらず、し かも好ましい指触乾燥性を有し、室温において も長期に亘り安定に保存可能であり、その可挽 性が持続される。つぎに例えばガラス布製プリ プレグシートを複数枚重ねた後、その一面もし くは両面に銅箔を重ねた圧縮成形機で温度 100 ~ 300 C、圧力 1 0 ~ 150 Kg/cml にて加圧成形を 行うことにより配線基板用の積層板を得ること

ができる。

以下、本発明を実施例および比較例により説 明するが、本発明は以下の実施例に限定される ものではない。なお実施例中の部およびまは特 記せぬ限り重量によった。実施例中の各種測定 法は次の通りである。

熱重量分析:島津製作所製 DTG - 30M にて窒 素気流中 10℃/分の昇温速度に より測定した。

ゲルタイム: 180 ℃に加熱したステンレス製 の熱板上に約159の試料をの せ、毎分1回の回転速度でスパ チュラにより練り、試料が糸を ひきはじめるまでに要した時間 を測定した。

半田耐熱性: JIS C-6481 により半田浴の温 度を300 ℃とし、銅箔面にふく れまたははがれの生じるまでに、 要した時間を測定した。

銅箔剝離強度 : JIS C-6481 によった。

このワニスを底面の平滑な内径 6 0 mm、深さ 1 4 mmのアルミ製容器に離型剤を塗布後所定量 (関脂分約 5 7 相当) とり、窒素気流下の熱板 上で80℃に加熱し60分間保持した後、150 でまで30分間かけて徐々に昇温し、この温度 にて90分間保持、つぎに200 Cまで30分間 かけて徐々に昇温しこの温度にて180分間保持 して硬化した。その後 250 ℃にて 120 分間アフ ターキュアーを行い褐色の硬化物を得た。得ら れた硬化物は靱性を有し、また熱重量分析の結 果5 多重量減少温度が 448 ℃であった。

実施例2~5

BM-1 および PM-1 を表1 に示す配合比で充 分混合し、実施例1と同様にしてゲルタイム値. と硬化物を得た。

実施例の

BM-1 40部、次式のポリ(フェニレンメ チレン) ポリマレイミド (以下 PM-6 と略称す る)60部を充分に混合し、その一部によりゲ ルタイムを測定した。

曲げ強度: JIS C-6481 によった。

. 耐衡撃性:円形状、厚み1 maの硬化物に5 0 8 の球状の青銅を 6 0 cm の高さか ら落下しその時の割れ具合を次の

基準により観察した。

○:割れない、△:ヒビが入る、 ×:粉々に割れる。

実施例1

N, N - 4, 7 - ジオキサデカン - 1,10 - ヒスマ レイミド(以下 BM-1 と略称する) 2 0 部、次 式のポリ(フェニレンメチレン)ポリマレイミ ド(以下 PM-1 と略称する) B O 部を充分に混 合し、その1部によりゲルタイムを測定した。

$$O = C + C = 0$$
 $O = C + C = 0$ $O = C + C = 0$ $O = C + C = 0$ $O = C + C = 0$

つぎに該混合物 100 部を 1,4 - ジオキサン 100 部に 3 0 ℃で溶解し、ワニスを調製した。

さらに実施例1と同様にして硬化物を得た。 実施例 7 ~ 8

N, N'-7-メチルー4,10-ジオキサトリデカン - 1,13 - ヒスマレイミド (以下 BM-7 と略称す る) および PM-1 を表 1 に示す配合比で充分混 合し実施例1と同様にしてゲルタイムを測定し また硬化物を得た。

比較例1~2·

BM-1 および PM-1 それぞれ単独のゲルタイ ムを測定し、さらに実施例1と同様にして硬化 物を得た。しかしPM-1の硬化物は円形の形状 を有せず破片状に割れたものであり耐衝撃性の **側定は充分大きな破片を選んで行った。**

実施例9~111

特開昭57-192418(プ)

ジェファミン D-2 3 0 又ジェファミン D-400 (何れもポリオキンプロピレンアミン、三井テキサコケミカル (株) 商品) のピスマレイミド(以下夫々 BMD - 230、 BMD - 400 と略称する)、 N, N'-4, 9 - ジオキサドデカン - 1,12 - ピスマレイミド(以下 B M-1 1 と略称する) および PM-1 を表1 に示す配合比で充分混合し実施例 1 と同様にしてゲルタイム値と硬化物を得た。

実施例1~11 および比較例1,2の組成物のケルタイム、硬化物の耐衝撃性および熱重量分析の測定結果を表1に示した。

実施例1'2

BM-1 40部および PM-1 60部を温度
110℃で 1時間撹拌し均一液体として ワニスを調製し、 これば アミノシラン処理を施したガラス布(厚さ 0.18 *****)に含浸させてから窒温に合却してブリブレグを得た。 このブリブレグを 9枚重ね、その上に銅箔を 1枚 置き熱プレス 機でフレス圧を 75 kg/cd として 100 ℃から 250 ℃まで 60分かけて昇温、加熱し、さらにそのまま

PM-1 50部を1,4-ジオキサン50部に 密解してワニスを調製し実施例13と同様にして標層板を得た。

実施例 1 2~1 7 および比較例 3 で得た積層板のハンダ耐熱性、 銅箔の剝離強度および曲げ強度を測定し結果を表 2 に示した。

実施例18

BM-1 60部、PM-1 40部、天然グラファイト120部および離型剤としてステアリン酸カルンウム25部を120℃の温度下、加圧ニーダーにて混練した。ついてこの組成物を金型温度250℃、圧力120 kg/cmの条件で3時間加圧成形した。この成形品はJIS K-6911 に従って測定した曲げ強度が25℃で17.5 kg/mm、250℃の温度下500時間加熱後では15.2 kg/mm・250℃の温度下500時間加熱後では15.2 kg/mm・250℃

250 ℃にて 2 時間加熱して銅張り積層板を得た。 その後との積層板を 280 ℃のオープン中で 3 時間アフターキュアーした。

実施例13

BM-1 50部、PM-1 50部およびシクミルバーオキサイドの1部を1,4ージオキサン100部に添加し、温度90℃で30分間撹拌し均一溶液としてワニスを調製した。つぎに実施例12で用いたと同じガラス布に含浸させ風乾後120℃で30分間乾燥しブリブレグを得た。その後実施例12と同様にして積層板を得た。実施例14~17

BM-7、BMD-230、BMD-400、ジェファミンD-2000(ポリオキンプロピレン丁ミン、三井テキサコケミカル (株) 商品)のピスマレイミド(以下 BMD-2000 と略称する) および PM-1を1,4-ジオキサンに表 2 に示す配合で溶解しワニスを調製した。それ以外は実施例13と同様にして積層板を得た。

比較例3

Γ			Г			_		_	_				_	-
- }	开载宽	7	L	_		_			=	ĕ	269	×	496	_
	퐈	-	1 00						100	100	35	×	414	
		=	L		20				20	100	1643 1965	0	(C) 448 437 416 416 429 457 441 420 421 426 426 414 496	
海		2	Ŀ				50		20	100	1643	0	426	
(単位:重量形)		۰				20			60 40 20 50 70 50 50	100	582 1381 2263 280 2010 1257 842 1549 1839	٥	421	
	E	В		20					50	100	6951	0	420	
		١,	L	30	_	_			7.0	100	842	٥	441	
	絽	9	3		٠,	_	_	90		100	1257	4	457	
		2	20			_			20	- 00	2010	4	429	•
	₩	4	80						20	밁	280	4	416	
		~	0.9						40	=	2263	٥	416	
		2	20 140						9		1381	٥	437	
		-	20						80	1		4	448	
											a		9	1
	,	/	-	,	-	230	400	.,	-	144.	180005	軐	東小祖康	
			N E	≆ :	i E	BIND -	BMD -	i M	- 1 T	\(\frac{1}{2}\)	12200(1) 1200(CC) (ED)	學信義在	5% 重量減少温度	
	/			꿈					40		₽	:	Ħ	1

蚔

表 2

			. 9	E #	€i. 8	RJ		比較例
		12	13	14	15	16	17	3
	в м — 1	40	50			•		,
	в м — 7		.	40				
58	BMD - 230				60			
	BMD - 400					.40		
	BMD - 2000						40	
合	P M — 1	60	50	60	40	60	60	50
	ジクミルニ・オキサイド		0.1					
	1, 4ージオキサン		100	100	100	100	100	50
物性	(Kg/cm)	181 137 498 324	186 141 533 374	175 142 55.0 363	179 147 48.4 30.1	173 151 512 342	176 152 561 379	0.7 5 3 7.3
1	1	1	1	1	1	1	1.	l

7. 特開昭57-192418(8) なお上記において BMD - シリーズのピスマレイ

なる構. 造であり BMD - 230 では n = 2.6 、 BMD - 400 では n ÷ 5. 6、 BMD - 2000 では n ÷ 33.1 . である。

特許出願人

三井東圧化学株式会社